

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009567 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 301/12,
C07B 41/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007987

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 386.6 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter
[DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim
(DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn
33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim, Henrique
[PT/DE]; Reiherstrasse 29a, 67166 Otterstadt (DE).
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526
Ladenburg (DE).

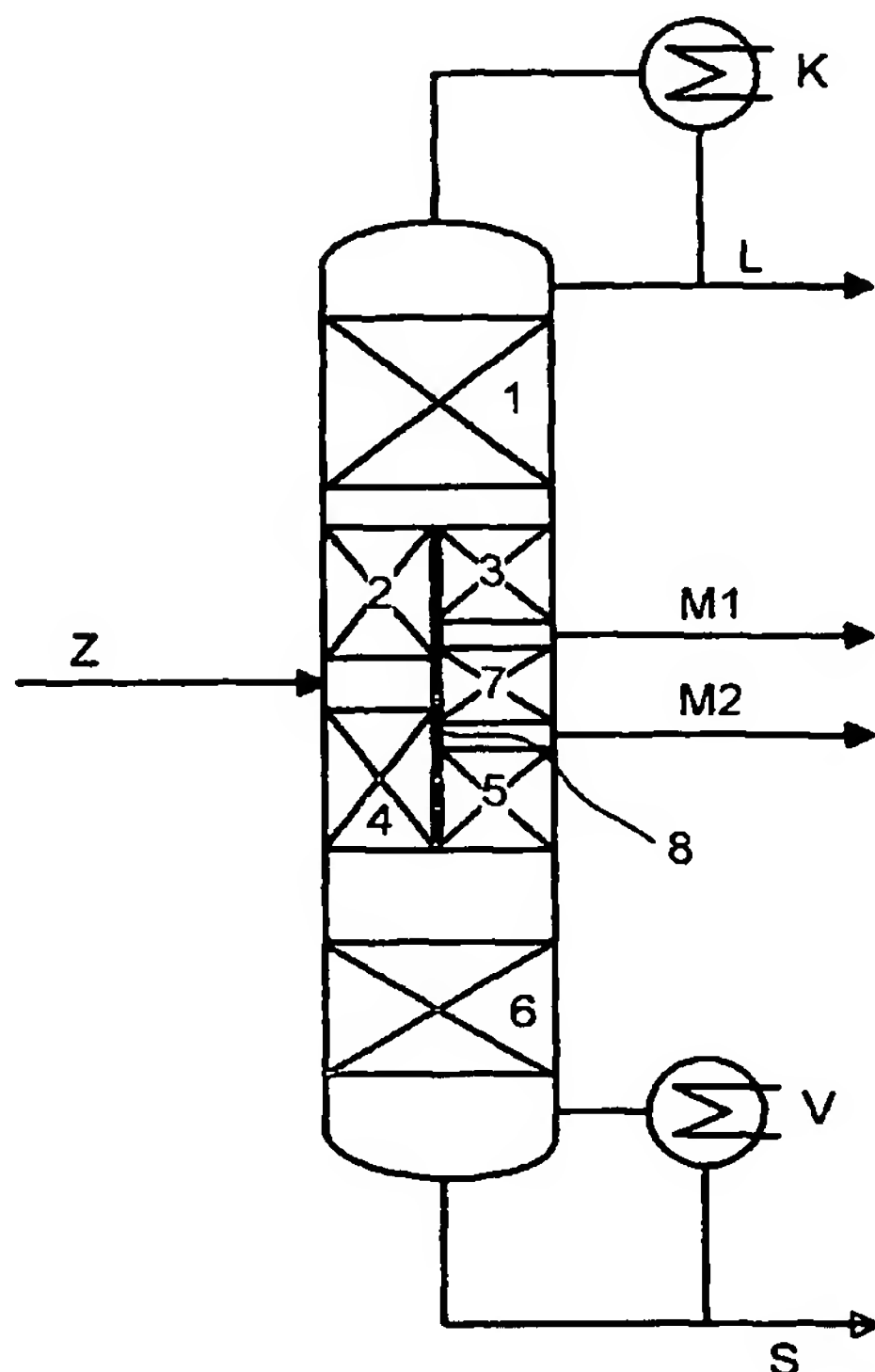
(74) Anwälte: ISENBRUCK, Günter usw.; Theodor-Heuss-
Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PURIFICATION BY DISTILLATION OF METHANOL, USED AS A SOL-
VENT IN THE SYNTHESIS OF PROPYLENE OXIDE WITHOUT COUPLING PRODUCTS, WITH THE SIMULTANEOUS
ISOLATION OF THE METHOXY PROPANOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICH BETRIEBENEN REINDESTILLATION DES BEI DER
KOPPELPRODUKTFREIEN PROPYLENOXIDSYNTHESE VERWENDETEN LÖSUNGSMITTELS METHANOL UNTER
GLEICHZEITIGER ABTRENNUNG DER METHOXYPROPANOLE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous pu-
rification by distillation of methanol, used as a solvent in the synthesis of
propylene oxide by the reaction of a hydroperoxide with propylene, with
the simultaneous isolation of the methoxy propanols as an azeotropic
mixture with water, in addition to the low and high boilers. Said method
is characterised in that the solvent mixture that accumulates during the
synthesis is separated in a dividing wall column.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlich betriebenen
Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung
eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten
Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole
als Azeotrop mit Wasser sowie der Leicht- und Schwersieder,
dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese anfallende
Lösungsmittelgemisch in einer Trennwandkolonne aufgetrennt wird.



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Reindestillation des bei der koppel-
produktfreien Propylenoxidsynthese verwendeten Lösungsmittels Methanol unter
gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole

Die Erfindung betrifft ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei
10 der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lö-
sungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole
sowie der Leicht- und Schwersieder unter Verwendung einer Trennwandkolonne. Vorzugs-
weise wird dabei eine Kolonne mit zwei Seitenabzügen verwendet. Dabei wird das bei der
Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in eine Leichtsiederfraktion, eine Schwersieder-
15 fraktion und zwei Mittelsiederfraktionen aufgetrennt, wobei Methanol als eine Mittelsieder-
fraktion aus dem einen Seitenabzug und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser als
die andere Mittelsiederfraktion aus dem zweiten Seitenabzug erhalten werden. In einer be-
sonderen Ausführungsform kann die Trennwandkolonne auch in Form thermisch gekoppel-
ter Kolonnen vorliegen.

20

Nach den gängigen Verfahren des Standes der Technik kann Propylenoxid durch Umset-
zung von Propylen mit Hydroperoxiden hergestellt werden, wobei diese Umsetzungen ein-
stufig oder mehrstufig durchgeführt werden können.

25 Beispielsweise sieht das in der WO 00/07965 beschriebene mehrstufige Verfahren vor, dass
die Umsetzung wenigstens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:

- (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit Propylen unter Erhalt eines Produktgemisches,
umfassend Propylenoxid und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- 30 (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden
Mischung,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit Propylen.

- 2 -

Demgemäss findet die Umsetzung von Propylen mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt, wobei das in Stufe (ii) abgetrennte Hydroperoxid erneut in die Reaktion eingesetzt wird.

5

Die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) erfolgen dabei in zwei getrennten Reaktoren, die vorzugsweise als Festbettreaktoren ausgerüstet sind. Dabei ist es günstig, die Stufe (i) unter weitgehend isothermer und die Stufe (iii) unter adiabatischer Reaktionskontrolle durchzuführen. Es ist gleichfalls vorteilhaft, die Umsetzung heterogen zu katalysieren.

10

Vorzugsweise wird besagte Reaktionsfolge in einem Lösungsmittel durchgeführt und als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet. Besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Methanol.

15 Hierbei erreicht der Wasserstoffperoxid-Umsatz in Stufe (i) ca. 85 % bis 90 % und in Stufe (iii) ca. 95 % bezogen auf die Stufe (ii). In der Summe beträgt über beide Stufen der Wasserstoffperoxidumsatz ca. 99 % bei einer Propylenoxid-Selektivität von ca. 94 bis 95 %.

Wegen der hohen Selektivität der Reaktion wird dieses Verfahren auch als koppelprodukt-
20 freie Propylenoxidsynthese bezeichnet.

Das Propylenoxid muss aus einem Gemisch abgetrennt werden, das noch Methanol als Lösungsmittel, Wasser, Wasserstoffperoxid als Hydroperoxid sowie Nebenprodukte enthält. Nebenprodukte sind beispielsweise die Methoxypropanole bestehend aus 1- Methoxy-2-
25 propanol und 2- Methoxy-1-propanol, die durch Reaktion von Propylenoxid mit Methanol entstehen. Ferner sind im Gemisch auch relativ hoch siedende Substanzen wie Propylenglykole sowie relativ niedrig siedende Substanzen wie Acetaldehyd, Methylformiat und unumgesetztes Propylen vorhanden. Aus diesem Gemisch wird das Propylenoxid durch fraktionierte Destillation erhalten.

30

- 3 -

Dabei fallen auch Fraktionen an, die als Wertstoffe Methanol neben den Methoxypropanolen enthalten. Diese Propanolether können beispielsweise als Lösungsmittel in Lacksystemen eingesetzt werden können.

- 5 Die bisher durchgeführten Trennverfahren zur Wiedergewinnung besagter Wertstoffe wurde bisher typischerweise in Destillationskolonnen mit Seitenabzug oder in Kolonnen in Reihenschaltung durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist aufwendig, da sie einen erhöhten energetischen und apparativen Aufwand erfordert.
- 10 Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel eingesetzten Methanols unter gleichzeitiger Gewinnung der Methoxypropanole und Absenkung des sonst üblichen Energiebedarfs zu optimieren. Dabei sollte das Lösungsmittel in einer Qualität erhalten werden, die die Wiederverwendbarkeit für die
- 15 genannte Propylenoxidsynthese gewährleistet.

Diese Aufgabe konnte durch ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols und der Methoxypropanole in einer Trennwandkolonne gelöst werden.

20

Gegenstand der Erfindung ist somit ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole sowie der Leicht- und Schwersieder, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der

25 Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in einer Trennwandkolonne aufgetrennt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Methanol in so reiner Form gewonnen werden, dass es beispielsweise für die Propylenoxidsynthese wiederverwendet werden kann.

30 Auch die Methoxypropanole fallen im Gemisch als Azeotrop mit Wasser in guter Reinheit an. Im Vergleich zu den beim Stand der Technik geschilderten Verfahren führt das neue erfindungsgemäße Verfahren zu einem reduzierten apparativen Aufwand. Darüber hinaus

- 4 -

zeichnet sich die Trennwandkolonne durch einen besonders niedrigen Energieverbrauch aus und bietet somit hinsichtlich des Energiebedarfs gegenüber einer konventionellen Kolonne oder einer Anordnung von konventionellen Kolonnen Vorteile. Für die industrielle Anwendung ist dies außerordentlich vorteilhaft.

5

Erfindungsgemäß wird eine Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen verwendet, da sich damit neben den Leicht- und Schwersiedern auch besonders gut das Methanol und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser voneinander abtrennen lassen.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit auch dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne zwei Seitenabzüge besitzt und Methanol als eine Mittelsiederfraktion aus dem einen Seitenabzug und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser als die andere Mittelsiederfraktion aus dem zweiten Seitenabzug entnommen werden.

15

Destillationskolonnen mit Seitenabzügen und Trennwand, im Folgenden auch als Trennwandkolonnen bezeichnet, sind bereits bekannt. Sie stellen eine Weiterentwicklung von Destillationskolonnen dar, die nur über einen oder mehrere Seitenabzüge, jedoch über keine Trennwand verfügen. Die Anwendungsmöglichkeit des zuletzt genannten Kolonnentyps ist eingeschränkt, weil die an den Seitenabzugsstellen entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenabnahmen im Verstärkungsteil der Kolonne, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Bei Seitenabnahmen im Abtriebsteil der Kolonne, die meist dampfförmig erfolgen, weist das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile auf. Die Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

20

25

30

Beim Einbau einer Trennwand in eine solche Kolonne kann jedoch die Trennwirkung verbessert werden. Bei dieser Bauart ist es möglich, Seitenprodukte in reiner Form zu entnehmen. Im mittleren Bereich oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle und der Seitenentnahmestelle ist eine Trennwand angebracht, wobei diese fest verschweißt oder auch nur gesteckt werden kann. Sie dichtet den Entnahmeteil gegenüber dem Zulaufteil ab und unterbindet in diesem Kolonnenteil eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den

- 5 -

gesamten Kolonnenquerschnitt. Hierdurch verringert sich bei der Auftrennung von Vielstoffgemischen, deren Komponenten ähnliche Siedepunkte besitzen, die Zahl der insgesamt benötigten Destillationskolonnen.

5 Dieser Kolonnentyp wurde beispielsweise zur Trennung einer Komponentenvorlage aus Methan, Ethan, Propan und Butan verwendet (US 2,471,134), zur Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol und Xylol (US 4,230,533) sowie zur Trennung eines Gemisches aus n-Hexan, n-Heptan und n-Octan (EP 0 122 367).

10 Auch zur Trennung azeotrop siedender Mischungen können Trennwandkolonnen erfolgreich eingesetzt werden (EP 0 133 510).

Schließlich sind auch Trennwandkolonnen, in denen chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Destillation der Produkte durchgeführt werden können, bekannt. Als Beispiele werden

15 Veresterungen, Umesterungen, Verseifungen sowie Acetalisierungen genannt (EP 0 126 288).

In Figur 1 ist schematisch die Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese als Lösungsmittel verwendeten Methanols sowie der Methoxypropanole in einer Trennwandko-

20 lonne mit zwei Seitenabzugsstellen dargestellt.

Dabei wird das aus der Propylenoxidherstellung resultierende Lösungsmittelgemisch über den Zulauf Z kontinuierlich in die Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen eingebracht.

25 In der Kolonne wird besagtes Gemisch aufgetrennt in eine Fraktion enthaltend die Leichtsieder L (Acetaldehyd, Methylformiat), in die zwei Mittelsiederfraktionen M1 (Methanol) und M2 (Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser), und in eine Fraktion enthaltend die Schwertsiedersieder S (Wasser, Propylenglykol).

Die Leichtsieder L werden dabei über den Kopf der Trennwandkolonne und die Schwertsieder S mit dem Sumpf erhalten.

30

- 6 -

Aus den übereinander liegenden Seitenabzügen werden die Wertstoffe M1 und M2 in flüssiger oder dampfförmiger Form entnommen. Hierzu eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume, in denen die Flüssigkeit oder kondensierender Dampf gesammelt werden kann.

5

Eine solche Trennwandkolonne besitzt vorzugsweise 15 bis 60, besonders bevorzugt 20 bis 35, theoretische Trennstufen. Mit dieser Ausführung kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchgeführt werden.

10 Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne 15 bis 60 theoretische Böden besitzt.

Dabei weist der obere gemeinsame Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils 1 der Kolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 4
15 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der gemeinsame untere Teilbereich 6 der Kolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % und der Bereich der thermischen Kopplung 7 vorzugsweise 5 bis 50
20 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf. Die Trennwand 8 verhindert die Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen.

Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen der Teilbereiche 2
25 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, besonders bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche 3, 5 und 7 im Entnahmeteil.

Gleichfalls günstig ist es, die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstellen hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennstufen auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne anzuordnen. Vor-
30 zugsweise ist die Zulaufstelle um ein bis acht, besonders bevorzugt um drei bis fünf, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet als die Seitenabzugsstellen.

- 7 -

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne kann vorzugsweise sowohl als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³, bevorzugt etwa 250 bis 750 m²/m³ eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niederem Druckverlust pro Trennstufe.

Vorzugsweise wird bei vorstehend genannter Ausführung der Kolonne der durch die Trennwand 8 unterteilte Teilbereich der Kolonne bestehend aus dem Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils, dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils, dem Abtriebsteil 4 des Zulaufteils und dem Verstärkungsteil 5 oder Teilen davon mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt, und die Trennwand 8 in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgeführt.

Das zu trennende Lösungsmittelgemisch wird in Form des Zulaufstroms, der die Leicht-, Mittel- und Hochsieder enthält, über den Zulauf Z kontinuierlich in die Kolonne eingebracht. Dieser Zulaufstrom ist im allgemeinen flüssig. Es kann jedoch von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen, und anschließend zweiphasig, d. h. gasförmig und flüssig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes der Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leichtsiedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Kolonne wesentlich entlastet werden.

Zweckmäßigerweise wird der Zulaufstrom mittels einer Pumpe oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens 1 m mengengeregt in den Zulaufteil aufgegeben. Vorzugsweise erfolgt diese Zugabe über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandregelung des Auffangraumes des Zulaufteils. Dabei wird die Regelung so eingestellt, dass die auf das Verstärkungsteil 2 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Vorgehensweise zur Kompensation von störenden Schwankungen bezüglich der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration wichtig ist.

- 8 -

Ähnlich wichtig ist, dass die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils durch eine Regelung so eingestellt wird, dass die auf den Teilbereich 7 auf-
gegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann.

5

Die Einhaltung dieser Voraussetzungen muss durch entsprechende Regelvorschriften sichergestellt werden.

10

Regelungsmechanismen zum Betreiben von Trennwandkolonnen wurden beispielsweise beschrieben in Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98, Chem.-Ing.-Technol. 61 (1989) Nr. 1, 16-25, Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114, Process Engineering 2 (1993) 33-34, Trans IChemE 72 (1994) Part A 639-644, Chemical Engineering 7 (1997) 72-76). Die bei diesem Stand der Technik angegebenen Regelungsmechanismen können auch für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet bzw. auf dieses übertragen werden.

15

Für die kontinuierlich betriebene Reindestillation des Lösungsmittels hat sich nachfolgend beschriebenes Regelungsprinzip als besonders günstig erwiesen. Es ist in der Lage, Lastschwankungen gut zu verkraften. Vorzugsweise erfolgt somit die Destillatentnahme temperaturgeregelt.

20

Im oberen Kolonnenteil 1 ist eine Temperaturregelung vorgesehen, die als Stellgröße die Ablaufmenge, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge nutzt. Dabei befindet sich die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um drei bis acht, mehr bevorzugt um vier bis sechs, theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne.

25

Durch eine geeignete Temperatureinstellung wird dann die aus dem Kolonnenteil 1 ablaufende Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms zum Zulaufteil zu dem zum Entnahmeteil vorzugsweise 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6, beträgt.

30

- 9 -

Vorzugsweise wird bei dieser Methode die ablaufende Flüssigkeit in einem in oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt, woraus sie dann kontinuierlich in die Kolonne eingespeist wird. Dieser Auffangraum kann somit die Aufgabe einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglicht. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit zunächst in Sammler gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

10 Der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand wird durch die Wahl und/oder Dimensionierung der Trenneinbauten und/oder den Einbau druckmindernder Vorrichtungen, beispielsweise von Blenden, so eingestellt, dass das Verhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zu dem des Entnahmeteils vorzugsweise 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt.

15 Beim vorstehend genannten Regelprinzip ist des weiteren eine Temperaturregelung im unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6 vorgesehen, die als Stellgröße die Sumpfantnahmemenge nutzt. Somit kann die Entnahme des Sumpfprodukts temperaturgeregelt erfolgen. Dabei ist die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um drei bis sechs, besonders bevorzugt vier bis sechs, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne
20 angeordnet.

Zusätzlich kann die genannte Standregelung am Kolonnenteil 6 (Kolonnensumpf) als Stellgröße für die untere Seitenentnahmemenge genutzt werden. Hierzu wird als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer verwendet. Für die obere Seitenentnahmemenge ist als
25 Stellgröße eine Temperaturregelung im geteilten Kolonnenbereich 3 vorgesehen.

Beispielsweise kann mit dieser Anordnung die die Wertstoffe enthaltende Fraktion so aufgetrennt werden, dass Methanol als Mittelsieder M 1 im oberen Seitenabzug entnommen und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser, das höher siedet als Methanol, als Mittelsieder M 2 in noch guter Reinheit im unteren Seitenabzug entnommen werden können.
30

- 10 -

Als Stellgröße der Heizleistung kann auch der Differenzdruck über die Kolonne genutzt werden. Günstigerweise wird die Destillation bei einem Druck zwischen 0,5 und 15 bar, bevorzugt zwischen 5 und 13 bar, durchgeführt. Der Druck wird dabei im Kopf der Kolonne gemessen. Dementsprechend wird zur Einhaltung dieses Druckbereiches die Heizleistung
5 des Verdampfers am Kolonnenboden gewählt.

Dabei resultiert eine Destillationstemperatur, die vorzugsweise zwischen 30 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 140 °C und insbesondere zwischen 100 und 130 °C liegt. Die Destillationstemperatur wird dabei im Bereich der Seitenabzugsstellen gemessen.

10

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass bei der Destillation der Druck 0,5 bis 15 bar und die Destillationstemperatur 30 bis 140 °C beträgt.

15

Um die Trennwandkolonne störungsfrei betreiben zu können, werden die vorstehend genannten Regelmechanismen zumeist in Kombination angewendet.

20

Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, Mittelsieder- und Hochsiederfraktion existieren üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Hochsiedern in der Mittelfraktion. Hierbei werden entweder einzelne
für das Trennproblem kritische Komponenten, sogenannte Schlüsselkomponenten, oder die
Summe von mehreren Schlüsselkomponenten spezifiziert.

25

Die Einhaltung der Spezifikation für die Hochsieder in den Mittelsiederfraktionen wird vorzugsweise über das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeitsmenge am oberen Ende der
Trennwand geregelt. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Hochsiederfraktion in der Flüssigkeit am oberen
Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht,
der in den Seitenabzügen erzielt werden soll. Die Flüssigkeitsaufteilung kann dann so eingestellt werden, dass bei höheren Gehalten an Schlüsselkomponenten der Hochsiederfraktion
30 mehr und bei niedrigeren Gehalten an Schlüsselkomponenten weniger Flüssigkeit auf den
Zulaufteil geleitet wird.

Entsprechend wird die Spezifikation für die Leichtsieder in der Mittelsiederfraktion durch die Heizleistung geregelt. Hierbei wird die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der in den Seitenabzugsprodukten erzielt werden soll. Somit wird die Heizleistung dahingehend eingestellt, dass bei höherem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

- 10 Die Konzentration von Leicht- und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion kann nach üblichen Analysemethoden ermittelt werden. Beispielsweise kann zur Detektion Infrarot-Spektroskopie verwendet werden, wobei die im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen an Hand ihrer charakteristischen Absorptionen identifiziert werden. Diese Messungen können inline direkt in der Kolonne vorgenommen werden. Bevorzugt werden jedoch
15 gaschromatographische Methoden verwendet. Hierbei ist dann vorgesehen, dass das obere und untere Ende der Trennwand Probeentnahmemöglichkeiten aufweisen. Somit können aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann dann auf die entsprechenden Regelmechanismen zurückgegriffen werden.
20

Es ist ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, Methanol und die Methoxypropanole mit einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 95 % zur Verfügung zu stellen. Im Lösungsmittel soll dann die Konzentration der Schlüsselkomponenten in den Leichtsiedern und der Schlüsselkomponenten in den Hochsiedern vorzugsweise unter 5 Gew.-% liegen. Leichtsiedende Schlüsselkomponenten sind beispielsweise Acetaldehyd und Methylformiat und
25 hochsiedende Schlüsselkomponenten Wasser und Propylenglykole.

In einer speziellen Ausführung der Trennwandkolonne ist es auch möglich, Zulaufteil und Entnahmeteil, die durch die Trennwand 8 voneinander separiert sind, nicht in einer Kolonne zu vereinen, sondern räumlich voneinander zu trennen. Somit kann in dieser speziellen Ausführung die Trennwandkolonne auch aus mindestens zwei voneinander räumlich getrennten Kolonnen bestehen, die dann aber miteinander thermisch gekoppelt sein müssen.
30

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne in Form thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.

- 5 Solche thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen tauschen miteinander im Allgemeinen sowohl Dampf wie auch Flüssigkeit miteinander aus. Sie können aber auch so betrieben werden, dass sie nur Flüssigkeit miteinander austauschen. Diese spezielle Ausführung bietet den Vorteil, dass die thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen auch unter verschiedenen Drücken betrieben werden können, wobei eine noch bessere Einstellung des zur Destil-
- 10 lation erforderlichen Temperaturniveaus möglich sein kann als bei der herkömmlichen Trennwandkolonne. Im Allgemeinen ist es nicht notwendig, dass alle gekoppelten Kolonnen mit einem Verdampfer ausgerüstet sind.

- Zumeist werden diese thermisch gekoppelten Kolonnen so betrieben, dass die Leichtsieder-
- 15 fraktion und die Schwersiederfraktion aus verschiedenen Kolonnen entnommen werden und der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Schwersiederfraktion entnommen wird, um 10 bis 100 mbar tiefer liegt als der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Leichtsiederfraktion entnommen wird.

- 20 Ferner kann es bei gekoppelten Kolonnen günstig sein, Sumpfströme in einem zusätzlichen Verdampfer teilweise oder ganz zu verdampfen und erst danach der nächsten Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich insbesondere dann an, wenn der Sumpfstrom der ersten Kolonne größere Mengen an Mittelsieder enthält. In diesem Fall kann die Vorverdampfung auf einem niedrigerem Temperaturniveau erfolgen und der Verdampfer der zwei-
- 25 ten Kolonne entlastet werden, sofern diese Kolonne mit einem Verdampfer ausgerüstet ist. Weiterhin wird durch diese Maßnahme der Abtriebsteil der zweiten Kolonne wesentlich entlastet. Der vorverdampfte Strom kann dabei der nachfolgenden Kolonne zweiphasig oder in Form von zwei separaten Strömen zugeführt werden.

- 30 Umgekehrt ist es aber auch möglich, dampfförmige Kopfströme teilweise oder auch ganz zu kondensieren, bevor sie einer anderen Kolonne zugeführt werden. Auch diese Maßnahme

kann dazu beitragen, eine bessere Auftrennung der Leicht- und Schwersiederfraktionen von den beiden Mittelsiederfraktionen sowie der beiden Mittelsiederfraktionen zu erreichen.

Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, und/oder der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

- 10 Beispiele für Trennwandkolonnen in der speziellen Ausführung der thermisch gekoppelten Kolonnen sind schematisch in den Figuren 2, 3 und 4 dargestellt. Diese Anordnungen finden dann bevorzugt Anwendung, wenn aus einer Mittelsiederfraktion zwei Mittelsieder abgetrennt werden sollen. Erfindungsgemäß kann das bei der Propylenoxidsynthese als Lösungsmittel verwendete Methanol als Mittelsieder M 1 neben den Methoxypropanolen (als
- 15 Azeotrop mit Wasser) als Mittelsieder M 2 sowie den Leicht- und Schwersiedern L und S abgetrennt werden.

Figur 2 zeigt dabei eine Variante, in der drei miteinander thermisch gekoppelte Kolonnen in Reihe geschaltet sind. Dabei wird das die Wertstoffe enthaltende Gemisch über den Zulauf Z in die erste Kolonne eingespeist. Der Stoffaustausch erfolgt im Allgemeinen über Dampf d und Flüssigkeit f. Hierbei können über den Kopf der ersten Kolonne die Leichtsieder L, aus dem Seitenabzug der zweiten Kolonne Methanol M1 und aus dem Seitenabzug der dritten Kolonne die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser M2 sowie mit dem Sumpf die Schwersieder S erhalten werden. Die Energiezufuhr erfolgt im Wesentlichen über den Ver-

20 dampfer V der letzten Kolonne.

25

Möglich ist auch eine Verschaltung wie in Figur 3 skizziert. Hierbei sind drei Kolonnen so geschaltet, dass die Kolonne, über die der Zulauf erfolgt, jeweils über den Kopf und Boden mit jeweils einer weiteren Kolonne Dampf d und Flüssigkeit f austauschen kann. Aus der über den Kopf der Zulaufkolonne verbundenen Kolonne wird M1 mit dem Sumpf und die Leichtsieder L über den Kopf entnommen, und aus der über den Boden der Zulaufkolonne verbundenen Kolonne M2 über den Kopf und Schwersieder S mit dem Sumpf. Vorzugswei-

30

- 14 -

se besitzen nur die Kolonnen, aus denen die Wertstoffe entnommen werden, eine eigene Energiezufuhr in Form der Verdampfer V.

Figur 4 zeigt eine Anordnung, in der eine Kolonne, in die das die Wertstoffe enthaltende Gemisch über den Zulauf Z eingespeist wird, mit einer Trennwandkolonne thermisch gekoppelt ist. In der Zulaufkolonne können bereits die Leichtsieder L über Kopf abgetrennt werden. M 2 wird der Seitenabzugsstelle der Trennwandkolonne entnommen, das niedriger siedende Produkt M 1 über den Kopf der Kolonne. Schwersieder S werden der Trennwandkolonne mit dem Sumpf entnommen. Im wesentlichen besitzt nur die Trennwandkolonne eine Energiezufuhr in Form des Verdampfers V.

Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass drei miteinander thermisch gekoppelte Kolonnen in Reihe geschaltet sind, wobei der Zulauf des zu trennenden Lösungsmittelgemischs sowie die Abtrennung der Leichtsieder über die erste, die Abnahme des Methanols über den Seitenabzug der zweiten und die der Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser über den Seitenabzug sowie die der Schwersieder mit dem Sumpf der dritten Kolonne erfolgt, oder

dass zwei Kolonnen jeweils mit der Kolonne, über die der Zulauf des zu trennenden Lösungsmittelgemischs erfolgt, gekoppelt sind, wobei über den Kopf der einen Kolonne die Leichtsieder und mit dem Sumpf das Methanol sowie über den Kopf der anderen Kolonne die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser und mit dem Sumpf die Schwersieder abgetrennt werden, oder

dass die Kolonne, über die der Zulauf des zu trennenden Lösungsmittelgemischs erfolgt, mit einer Trennwandkolonne mit einer Seitenabzugsstelle gekoppelt ist, wobei die Leichtsieder über den Kopf der Zulaufkolonne, das Methanol über den Kopf, die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser über die Seitenabzugsstelle und die Schwersieder mit dem Sumpf der Trennwandkolonne abgetrennt werden.

30

Auch die Kolonnen nach Fig. 2 bis 4 können als Packungskolonnen mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonnen ausgeführt werden. Beispielsweise können

- 15 -

als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³, bevorzugt etwa 250 bis 750 m²/m³ eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren können zur Herstellung des Propylenoxids die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte verwendet werden.

10

Propylen kann in der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt werden. Ein solches Propylen enthält Propan, wobei Propylen und Propan im Volumenverhältnis von ca. 97 : 3 bis 95 : 5 vorliegen.

15

Als Hydroperoxid können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als Hydroperoxid für die Oxiransynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, wobei auch eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet werden kann.

20

Wasserstoffperoxid kann beispielsweise über das Anthrachinon-verfahren, wie es in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456, beschrieben ist, hergestellt werden.

25

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

30

- 16 -

Das zur Umsetzung als Lösungsmittel verwendete Methanol kann in der üblichen technischen Qualität verwendet werden. Es ist im Allgemeinen vorzugsweise mindestens 95-prozentig mit einem Wassergehalt von höchstens 5 Gew.-%.

- 5 Als Katalysatoren für die Propylenoxidherstellung werden bevorzugt solche verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. einen Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltigen Zeolith umfassen.
- 10 Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-,
15 CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEL-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-,
20 RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere
25 titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Als besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-
30 Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

- 17 -

Sehr günstig ist die Verwendung eines heterogenen Katalysator, der das Titan-haltige Silikalit TS-1 umfasst.

Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden.

5 Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

10 Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen
15 Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.

Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur
20 Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die
25 genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

30

Im Allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur für die Herstellung des Propylenoxids in den Stufen (i) und (iii) im Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 °C und

- 18 -

weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C. Die auftretenden Drücke reichen dabei von 1 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bis 40 bar, mehr bevorzugt 1 bis 30 bar. Bevorzugt wird bei Drücken gearbeitet, unter denen keine Gasphase vorliegt.

- 5 Die Konzentration von Propylen und Wasserstoffperoxid im Eduktstrom wird im Allgemeinen so gewählt, dass das molare Verhältnis bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 20, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 5,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 2,0 und insbesondere im Bereich von 1,0 bis 1,6 liegt.
- 10 Bei der Propylenoxidherstellung richten sich die Verweilzeiten im Reaktor bzw. in den Reaktoren dabei im Wesentlichen nach den gewünschten Umsätzen. Im Allgemeinen liegen sie bei weniger als 5 Stunden, bevorzugt bei weniger als 3 Stunden, weiter bevorzugt bei weniger als 1 Stunde und besonders bevorzugt bei etwa einer halben Stunde.
- 15 Als Reaktoren für die Propylenoxid-Synthese können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, beispielsweise eine Rührkesselskaskade einzusetzen.
- 20 Bevorzugt werden für die Propylenoxid-Synthese als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

- Insbesondere wird für vorstehend beschriebene und bevorzugt verwendete Propylenoxidsynthese als Reaktor für die Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor und für die Stufe (iii) ein
- 25 adiabatischer Festbettreaktor verwendet, wobei in der Stufe (ii) das Hydroperoxid in einer Abtrennvorrichtung abgetrennt wird..

Die Erfindung wird durch nachfolgendes Beispiel beschrieben.

30 **Beispiel**

- 19 -

Nach dem in der WO 00/07965 angegebenen Verfahren wurde ausgehend von Propylen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid Propylenoxid hergestellt, wobei die Umsetzung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Das nach der Abtrennung des Propylenoxids erhaltene und aufzuarbeitende Lösungsmittelgemisch, das Methanol und die Methoxypropanole enthielt, wies folgende Zusammensetzung auf:

ca. 0,2 Gew.-% Leichtsieder umfassend die Schlüsselkomponenten Acetaldehyd, Methylformiat,

ca. 79,8 Gew.-% Methanol und ca. 5,0 Gew.-% Methoxypropanole als Mittelsieder, und

ca. 15,0 Gew.-% Schwersieder mit den Schlüsselkomponenten Wasser und 1,2-Propylenglykol.

Es war das Ziel, die Summe der Verunreinigungen im Methanol durch Reindestillation auf höchstens 5 Gew.-% zu begrenzen und die Methoxypropanole im Azeotrop mit Wasser in möglichst hoher Reinheit zu isolieren. Dazu wurde das Gemisch mit Hilfe einer Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen destilliert, wobei Methanol aus dem oberen Seitenabzug der Kolonne und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser aus dem unteren Seitenabzug sowie die Leichtsieder über den Kopf und die Schwersieder mit dem Sumpf der Kolonne entnommen wurden. Die Heizleistung der Sumpfverdampfer wurde so eingestellt, dass die Summe der Konzentrationen der Schlüsselkomponenten im oberen Seitenabzug kleiner als 5 Gew.-% war.

Der benötigte Energieinhalt der Destillation wurde als Maß für die Effektivität der Trennung eingesetzt. Er wurde aus der Verdampferleistung berechnet bezogen auf den in der Zeiteinheit erzielten Durchsatz durch die Kolonne. Als Kolonnenverschaltungen wurden die in der Tabelle aufgeführten Anordnungen gewählt:

Kolonnenverschaltung	Energiebedarf/(kg/h) [kW/(kg/h)]	Energieeinsparung [%]
----------------------	-------------------------------------	--------------------------

- 20 -

	Reihenschaltung dreier konventioneller Kolonnen	1,01	-
5	Trennwandkolonne	0,81	20

Es wird deutlich, dass die Trennwandverschaltung energetisch einen erheblichen Vorteil gegenüber der konventionellen Destillationsanordnung besaß, da der für die Destillation erforderliche Energieaufwand wesentlich niedriger lag als bei der Destillation mit der Reihenschaltung dreier konventioneller Kolonnen.

Das durch Destillation in der Trennwandkolonne erhaltene Methanol konnte erneut für die Propylenoxidsynthese verwendet werden.

Bezugszeichenliste für Figuren 1 bis 4:

	1	gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne
	2	Verstärkungsteil des Zulaufteils
5	3	Abtriebsteil des Entnahmeteils
	4	Abtriebsteil des Zulaufteils
	5	Verstärkungsteil des Entnahmeteils
	6	gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils
	7	Bereich thermischer Kopplung
10	8	Trennwand
	Z	Zulauf
	L	Leichtsieder
	M 1	Mittelsieder (Methanol)
15	M 2	Mittelsieder (1-Methoxy-2-propanol und 2-Methoxy-1-propanol als Azeotrop mit Wasser)
	S	Schwersieder
	K	Kondensator
	V	Verdampfer
20		
	d	Dampf
	f	Flüssigkeit

25 Waagrechte und diagonale oder diagonal angedeutete Linien in den Kolonnen symbolisieren Packungen mit Füllkörpern oder geordnete Packungen, die in der Kolonne vorhanden sein können.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser sowie der Leicht- und Schwersieder, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das bei der Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in einer Trennwandkolonne aufgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne
15 zwei Seitenabzüge besitzt und Methanol als eine Mittelsiederfraktion aus dem einen Seitenabzug und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser als die andere Mittelsiederfraktion aus dem zweiten Seitenabzug entnommen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandko-
20 lonne 15 bis 60 theoretische Trennstufen besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
bei der Destillation der Druck 0,5 bis 15 bar und die Destillationstemperatur 30 bis
140 °C beträgt, wobei der Druck am Kopf der Kolonne und die Temperatur an den
25 Seitenabzügen gemessen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
Trennwandkolonne in Form thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass drei miteinander thermisch gekoppelte Kolonnen in Reihe geschaltet sind, wobei der Zulauf des zu trennenden Gemisches sowie die Abtrennung der Leichtsieder über die erste, die Abtrennung des

- 23 -

Methanols über den Seitenabzug der zweiten und die der Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser über den Seitenabzug sowie die der Schwersieder mit dem Sumpf der dritten Kolonne erfolgt, oder

5 dass zwei Kolonnen jeweils mit der Kolonne, über die der Zulauf des zu trennenden Gemischs erfolgt, gekoppelt sind, wobei über den Kopf der einen Kolonne die Leichtsieder und mit dem Sumpf das Methanol sowie über den Kopf der anderen Kolonne die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser und mit dem Sumpf die Schwersieder abgetrennt werden, oder

10 dass die Kolonne, über die der Zulauf des zu trennenden Gemischs erfolgt, mit einer Trennwandkolonne mit einer Seitenabzugsstelle gekoppelt ist, wobei die Leichtsieder über den Kopf der Zulaufkolonne und das Methanol über den Kopf sowie die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser über die Seitenabzugsstelle und die Schwersieder mit dem Sumpf der Trennwandkolonne abgetrennt werden.

15 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, und der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

25 8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, oder der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylenoxid hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii):

- 24 -

- (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit Propylen,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit Propylen,

5

wobei in Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor, in Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor, in Stufe (ii) eine Abtrennvorrichtung und als Hydro-peroxid Wasserstoffperoxid verwendet werden sowie die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht wird.

10

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator den Zeolith TS-1 umfasst.

FIG.1

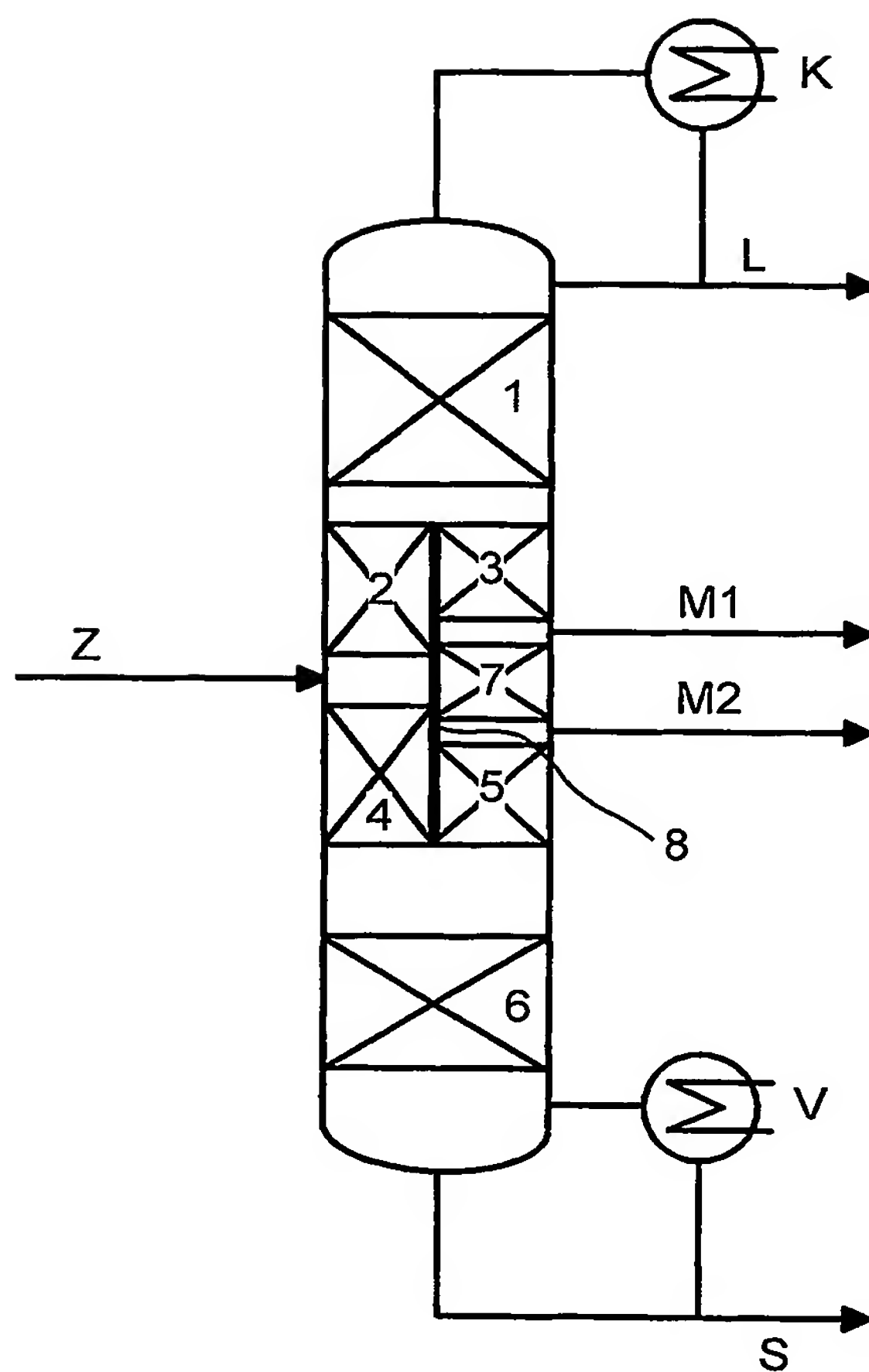


FIG.2

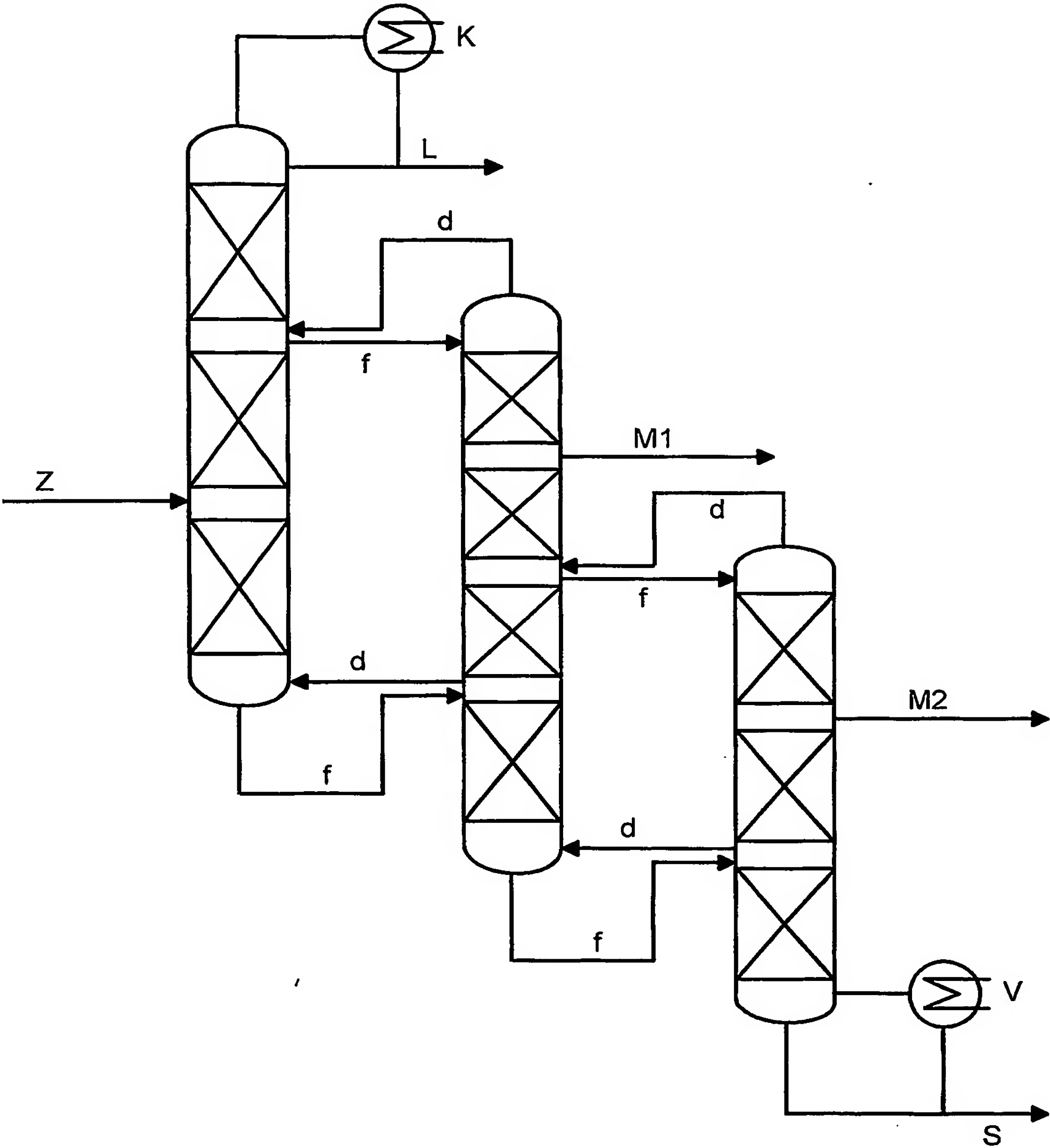


FIG.3

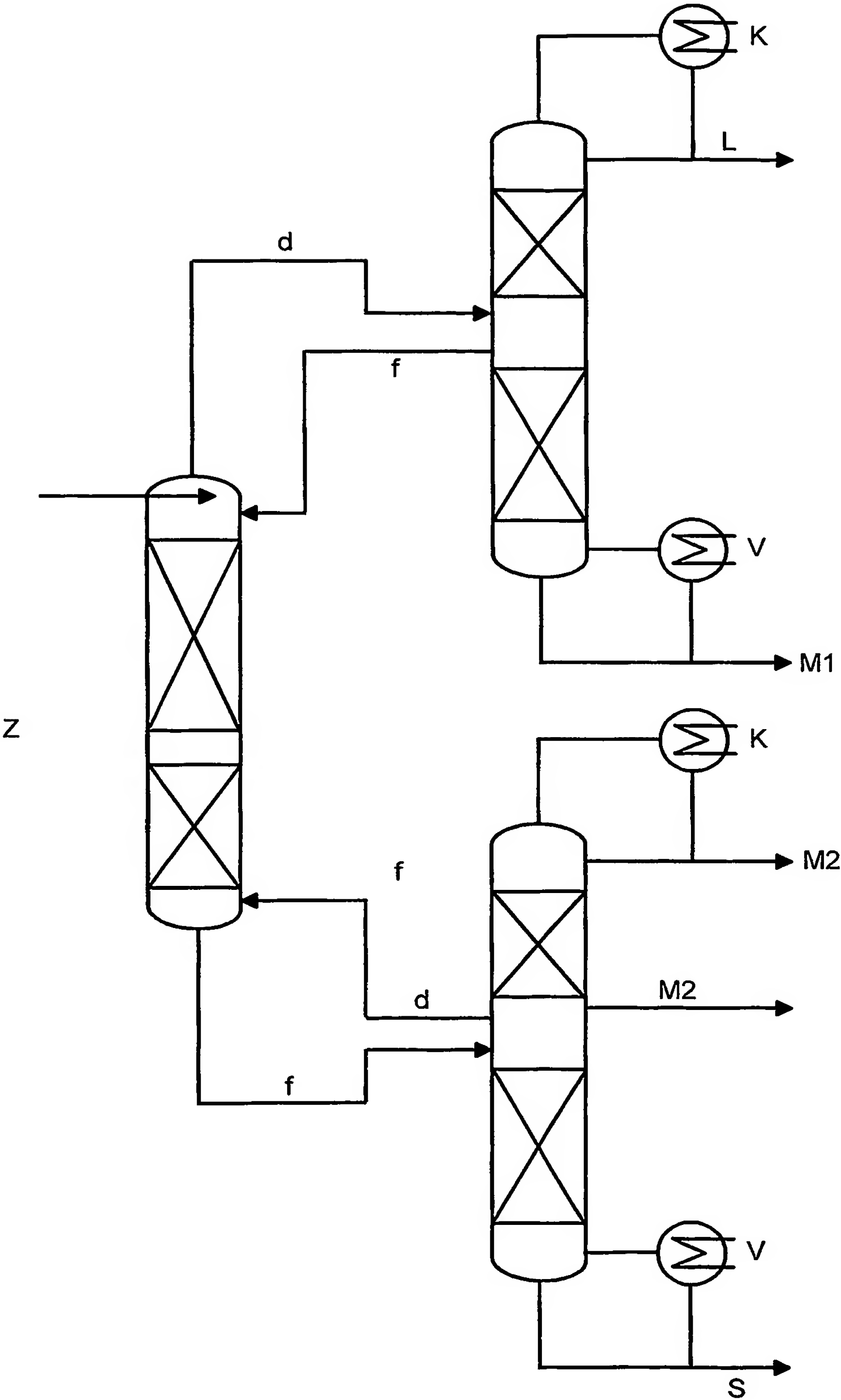
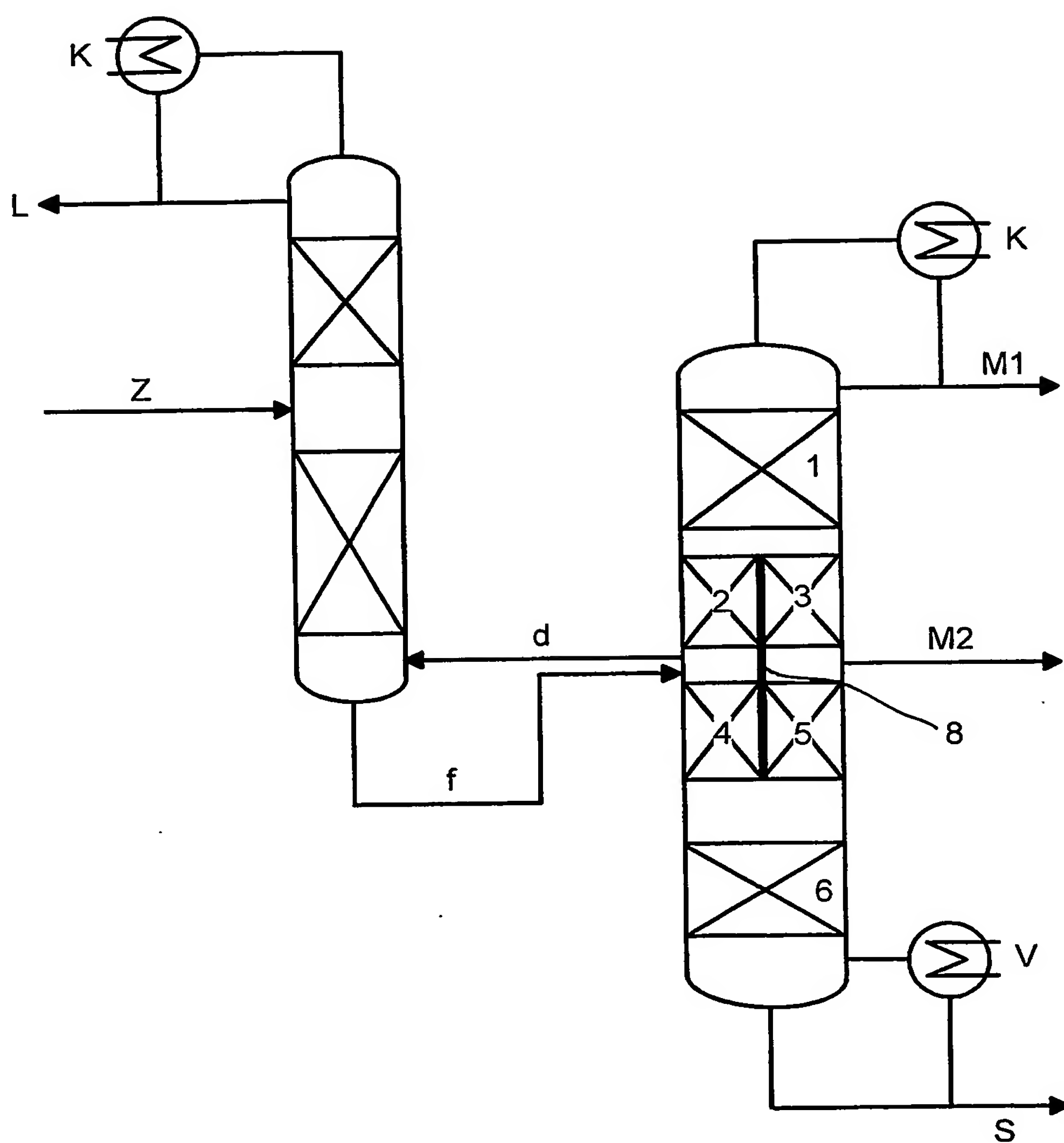


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D301/12 C07B41/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17 February 2000 (2000-02-17) claims 1-11 ---	1-10
A	WO 02 02544 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10 January 2002 (2002-01-10) claims 1-9 ---	1-10
A	WO 02 02545 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10 January 2002 (2002-01-10) * Example *	1-10
P,A	EP 1 266 894 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18 December 2002 (2002-12-18) claims 1-3 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2003

Date of mailing of the international search report

31/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07987

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0007965	A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
			AU 5619999 A	28-02-2000
			CA 2339710 A1	17-02-2000
			CN 1322186 T	14-11-2001
			WO 0007965 A1	17-02-2000
			EP 1102733 A1	30-05-2001
			JP 2002522402 T	23-07-2002
			US 6479680 B1	12-11-2002
			ZA 200101003 A	06-02-2002
WO 0202544	A	10-01-2002	DE 10032884 A1	24-01-2002
			AU 8962401 A	14-01-2002
			BR 0112218 A	06-05-2003
			CA 2414756 A1	06-01-2003
			CN 1444575 T	24-09-2003
			WO 0202544 A1	10-01-2002
			EP 1296968 A1	02-04-2003
			US 2003144535 A1	31-07-2003
WO 0202545	A	10-01-2002	DE 10032885 A1	17-01-2002
			AU 6758601 A	14-01-2002
			BR 0112226 A	06-05-2003
			CA 2414779 A1	06-01-2003
			CN 1444576 T	24-09-2003
			WO 0202545 A1	10-01-2002
			EP 1296969 A1	02-04-2003
			US 2003146080 A1	07-08-2003
EP 1266894	A	18-12-2002	JP 2001270872 A	02-10-2001
			AU 4120801 A	03-10-2001
			BR 0109361 A	03-12-2002
			CA 2403766 A1	20-09-2002
			EP 1266894 A1	18-12-2002
			CN 1418202 T	14-05-2003
			WO 0170714 A1	27-09-2001
			US 2003139615 A1	24-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen
PCT/EP 03/07987

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D301/12 C07B41/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Ansprüche 1-11 ---	1-10
A	WO 02 02544 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Ansprüche 1-9 ---	1-10
A	WO 02 02545 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10. Januar 2002 (2002-01-10) * Beispiele *	1-10
P,A	EP 1 266 894 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 18. Dezember 2002 (2002-12-18) Ansprüche 1-3 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baston, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/07987

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0007965	A	17-02-2000	DE 19835907 A1 17-02-2000
			AU 5619999 A 28-02-2000
			CA 2339710 A1 17-02-2000
			CN 1322186 T 14-11-2001
			WO 0007965 A1 17-02-2000
			EP 1102733 A1 30-05-2001
			JP 2002522402 T 23-07-2002
			US 6479680 B1 12-11-2002
			ZA 200101003 A 06-02-2002
WO 0202544	A	10-01-2002	DE 10032884 A1 24-01-2002
			AU 8962401 A 14-01-2002
			BR 0112218 A 06-05-2003
			CA 2414756 A1 06-01-2003
			CN 1444575 T 24-09-2003
			WO 0202544 A1 10-01-2002
			EP 1296968 A1 02-04-2003
			US 2003144535 A1 31-07-2003
WO 0202545	A	10-01-2002	DE 10032885 A1 17-01-2002
			AU 6758601 A 14-01-2002
			BR 0112226 A 06-05-2003
			CA 2414779 A1 06-01-2003
			CN 1444576 T 24-09-2003
			WO 0202545 A1 10-01-2002
			EP 1296969 A1 02-04-2003
			US 2003146080 A1 07-08-2003
EP 1266894	A	18-12-2002	JP 2001270872 A 02-10-2001
			AU 4120801 A 03-10-2001
			BR 0109361 A 03-12-2002
			CA 2403766 A1 20-09-2002
			EP 1266894 A1 18-12-2002
			CN 1418202 T 14-05-2003
			WO 0170714 A1 27-09-2001
			US 2003139615 A1 24-07-2003